

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-321907

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl. C01B 13/14  
B01J 31/38  
B01J 35/02  
C01B 21/076  
C01G 23/04  
H01M 14/00

(21)Application number : 2001-125951 (71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 24.04.2001 (72)Inventor : AOKI TSUNETAKE  
SUZUKI KENICHI  
MORIKAWA KENJI  
TAGA YASUNORI

## (54) SURFACE MODIFIED INORGANIC OXIDE AND INORGANIC OXYNITRIDE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface modified inorganic oxide and inorganic oxynitride which have high performance as a photocatalyst in the visible light spectrum.

SOLUTION: The photocatalyst performance in the visible light spectrum is much improved, compared with titanium oxynitride without surface modification, by the existence, on the surface of titanium oxynitride, of one or more of functional groups out of an amino group, an amido group, azide salt, cyanide salt, cyanate, and carboxylate, or impurities.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3587178

[Date of registration] 20.08.2004

[Number of appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-321907  
(P2002-321907A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	A 4 G 0 4 2
B 0 1 J 31/38		B 0 1 J 31/38	M 4 G 0 4 7
	35/02		J 4 G 0 6 9
C 0 1 B 21/076		C 0 1 B 21/076	G 5 H 0 3 2
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-125951(P2001-125951)

(22)出願日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 青木 恒男

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 鈴木 憲一

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物

(57)【要約】

【課題】 可視光領域における光触媒として高い性能を有する表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物を提供する。

【解決手段】 酸窒化チタンの表面にアミノ基、アミド基、アジド塩、シアン塩、シアン酸塩、カルボン酸塩のうちの少なくとも1種の官能基または不純物を存在させると、表面改質されていない酸窒化チタンに比べ、可視光時の光触媒性能を大幅に向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に、アミノ基 ( $\text{NH}_2-$ )、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3-$ )、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) のうちの少なくとも 1 種の官能基または不純物を有することを特徴とする表面改質された無機系酸化物または無機系酸窒化物。

【請求項 2】 表面に、アミノ基 ( $\text{NH}_2-$ )、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3-$ )、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) のうちの少なくとも 1 種の官能基または不純物を有することを特徴とする表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタン。

【請求項 3】 請求項 2 記載の表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことを特徴とする光触媒物質。

【請求項 4】 請求項 2 記載の表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことを特徴とする光化学電池電極物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、触媒、光触媒、光化学電池電極等に使用することができる、表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、光触媒として酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、特にアナターゼ型二酸化チタンが広く使用されている。このアナターゼ型二酸化チタンは、光触媒として使用されると、紫外光において触媒活性を示すが、可視光においてはほとんど触媒活性を示さない。太陽エネルギーの効率的な利用の観点からも、また太陽光以外の光源を使用するという観点からも、可視光照射下で動作する光触媒物質が必要となる。

【0003】 現在、このような可視光領域で動作できる可視光動作型光触媒として酸窒化チタン ( $\text{Ti-O-N}$ ) が注目されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の可視光動作型光触媒である酸窒化チタンは、可視光領域において良好な光触媒活性を示す物質である。しかし、太陽エネルギー等をより効率的に利用する為に、上記酸窒化チタン等の可視光動作型光触媒の性能をさらに向上させることが望ましい。

【0005】 本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、可視光領域における光触媒として高い性能を有する表面改質された無機系酸化物及び無機系酸窒化物を提供する事にある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、表面改質された無機系酸化物または無機

系酸窒化物であって、表面に、アミノ基 ( $\text{NH}_2-$ )、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3-$ )、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) のうちの少なくとも 1 種の官能基または不純物を有することを特徴とする。

【0007】 また、表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンであって、表面に、アミノ基 ( $\text{NH}_2-$ )、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3-$ )、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) のうちの少なくとも 1 種の官能基または不純物を有することを特徴とする。

【0008】 上記各構成によれば、官能基または不純物により表面改質されるので、光触媒としての性能を向上できる。

【0009】 また、光触媒物質であって、上記表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことを特徴とする。

【0010】 上記構成によれば、表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことにより、光電変換効率の高い光触媒物質を実現できる。

【0011】 また、光化学電池電極物質であって、表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことを特徴とする。

【0012】 上記構成によれば、表面改質された酸化チタンまたは酸窒化チタンを含むことにより、キャリア移動効率が向上された高性能な光化学電池電極物質を実現できる。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を説明する。

【0014】 本発明者らは、酸化チタン等の無機系酸化物及び酸窒化チタン等の無機系酸窒化物の光触媒としての活性を向上させる為に、これらの物質の表面を改質することができる表面不純物或いは官能基を種々検討した。その結果、アミノ基 ( $\text{NH}_2-$ )、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3-$ )、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) 等を表面不純物或いは官能基として使用することが好適であることを見出した。これらの各物質のうちの少なくとも 1 種の官能基または不純物を無機系酸化物または無機系酸窒化物の表面に存在させると、無機系酸化物または無機系酸窒化物表面と光触媒反応による被分解物質との界面において、高い触媒活性効果を発揮する。

【0015】 上記無機系酸化物または無機系酸窒化物は、光触媒として使用することができるものであり、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化タングステン、酸化珪素、酸化ニオブ及びこれらの酸窒化物等が挙げられる。無機系酸化物または無機系酸窒化物としては、これらの物質のうちから選ばれた 1 つまたは

複数を用いることができるが、酸化チタンと酸化チタンとが光触媒として特に好適である。ただし、必ずしも上記各物質に限定されるものではない。

【0016】このような無機系酸化物及び無機系酸窒化物の表面改質は、これらと所定の有機化合物との混合物を加熱することにより行なう。この場合の有機化合物としては、窒素及び酸素の少なくともいずれか1つを含むものが好適であり、例えば、アミン、アミノ酸、アミノ酸塩、アミド、アジド、シアン、シアン塩、シアン酸、シアン酸塩、カルボン酸、カルボン酸塩、尿素、尿素化合物、カルバミン酸、カルバミン酸塩、シアヌル酸、シアヌル酸塩、クロロ酸エステル等がある。これらの物質のうち少なくとも1種類の有機化合物を用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。特に、毒性、反応性等の観点から、取扱いが容易で反応性の高い尿素が好適である。

【0017】上述した無機系酸化物または無機系酸窒化物と上記有機化合物との混合比は任意で良いが、例えば無機系酸化物としてアナターゼ型二酸化チタン粉末を使用し、有機化合物として尿素粉末を使用する場合には、二酸化チタン粉末100に対し尿素粉末を0.1以上1万未満のモル重量比で混合することが望ましい。これは、0.1未満のモル重量比では尿素が少なすぎて二酸化チタン粉末表面に十分な量の表面不純物或いは官能基を形成させることができない為であり、また1万以上のモル重量比では、尿素粉末が過剰となる為である。

【0018】ここで、二酸化チタン粉末100に対し、尿素粉末を0.1以上10未満のモル重量比で混合する場合、好ましくは0.2以上5未満のモル重量比で混合する場合には、その混合物を加熱することにより前述した不純物または官能基を表面に有する、表面改質された二酸化チタン粉末を得ることができる。

【0019】さらに、二酸化チタン粉末100に対し、尿素粉末を約10以上1万未満のモル重量比で混合する場合、好ましくは20以上500未満のモル重量比で混合する場合には、その混合物を加熱することにより、二酸化チタンの窒化が同時に起き、前述した不純物または官能基を表面に有する、表面改質された酸化チタン粉末を得ることができる。

【0020】上述した混合物の加熱温度としては、無機系酸化物または無機系酸窒化物と所定の有機化合物とが反応して当該無機系酸化物または無機系酸窒化物の表面に上記不純物または官能基が形成される温度であれば良い。例えば、無機系酸化物としてアナターゼ型二酸化チタン粉末を使用し、有機化合物として尿素粉末を使用する場合には、130℃以上800℃以下が好ましい。これは、尿素の融点である130℃未満では尿素が固体粉末状であり、尿素と二酸化チタン粉末とがほとんど反応しない為であり、また、800℃以上では二酸化チタン粉末表面に形成された上記不純物または官能基が脱離ま

たは分解してしまう為である。

【0021】また、上記混合物を加熱する際には、どのような雰囲気であっても良く、特に限定はされないが、大気中、窒素ガス中、アルゴンガス中、アンモニアガス中などが好適である。

【0022】なお、以上に述べた実施形態では、無機系酸化物または無機系酸窒化物と所定の有機化合物とがともに粉末の形状である場合を説明したが、必ずしもこれに限定されるものではない。例えば、薄膜状の無機系酸化物または無機系酸窒化物に液状の有機化合物を塗布し加熱して反応させる方法とすることもできる。

【0023】以上の実施形態では、無機系酸化物または無機系酸窒化物を光触媒として用いる例を説明したが、これを所定の化学反応の触媒として用いる場合にも、触媒表面に存在する不純物または官能基により触媒反応物質の吸着能或いは反応物質と触媒との間のキャリア移動速度や移動効率が向上でき、高活性の触媒とすることができる。

【0024】また、光化学電池電極として使用する場合には、不純物や官能基により表面準位が形成され、キャリア移動速度及び移動効率が高く高性能な光化学電池電極を得ることができる。さらに、無機系酸化物または無機系酸窒化物と色素などを組合わせたものを光化学電池電極として使用する場合には、有機物の吸着能や有機物との間のキャリア移動速度や移動効率が向上でき、高性能な光化学電池電極とすることができる。

【0025】以上に述べた実施形態の具体例を、以下に実施例として説明する。

【0026】実施例1. 表面改質された酸化チタン光触媒物質を以下の方法で作製した。

【0027】アナターゼ型二酸化チタン粉末と尿素粉末とを、100対100のモル重量比で混合し、アンモニアガス中において400℃で30分間加熱した。この処理により、粉末は橙色に変化する。色が変化するの、二酸化チタン粉末に窒素が導入されて酸化チタンとなる為である。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥する。

【0028】このようにして作製された表面改質された酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微IR法(透過法)で分析すると、図1に示されるIRスペクトルが得られる。

【0029】図1には、横軸に波数が、縦軸に吸光度がそれぞれ示されている。図1から分かるように、3350 $\text{cm}^{-1}$ 、3220 $\text{cm}^{-1}$  にアミノ基(NH<sub>2</sub> -)に由来する吸収ピークが認められ、2050 $\text{cm}^{-1}$  にアジド塩(N<sub>3</sub> -)、シアン塩(CN-)、シアン酸塩(OCN-)、アミド基(-CO-NH-)に由来する吸収ピークが認められ、1640 $\text{cm}^{-1}$ 、1550 $\text{cm}^{-1}$  にアミド基(-CO-NH-)、カルボン酸塩(-COO-)に由来する吸収ピークが認めら

10

20

30

40

50

れる。なお、 $600 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$  の幅の広い吸収ピークは  $\text{Ti}-\text{O}$  に由来する吸収ピークであり、 $1650 \text{ cm}^{-1}$  の吸収ピーク及び  $3400 \text{ cm}^{-1}$  付近の幅の広い吸収ピークは  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{OH}$  に由来する吸収ピークである。これら  $\text{Ti}-\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $-\text{OH}$  に由来する吸収ピークは、本発明において特徴となる表面不純物または官能基に由来するものではない。

【0030】以上より、本実施例に係る酸化チタン粉末の表面には、アミノ基、アジド塩、シアン塩、シアン酸塩、アミド基、カルボン酸塩が不純物または官能基として存在していることが分かる。

【0031】実施例 2. 表面改質された酸化チタン光触媒物質を以下の方法で作製した。

【0032】アナターゼ型二酸化チタン粉末と尿素粉末とを 100 対 1 のモル重量比で混合し、この混合粉末をアルゴンガス中において  $450^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した。この処理により粉末の色は変化しない。色の変化しないのは実施例 1 に比べて尿素粉末の量が少なくかつ熱処理ガスがアルゴンガスである為、二酸化チタンが酸化されない為である。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥した。

【0033】上記方法で作成された表面改質された酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微 IR 法（透過法）で分析すると、実施例 1 と同様にアミノ基 ( $\text{NH}_2$  -)、アミド基 ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド塩 ( $\text{N}_3$  -)、シアン塩 ( $\text{CN}-$ )、シアン酸塩 ( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩 ( $-\text{COO}-$ ) に由来する吸収ピークが認められた。

【0034】比較例 1. 表面に不純物や官能基を有しない酸化チタン光触媒物質を以下の方法で作成した。

10

20

\*30

【0035】アナターゼ型二酸化チタン粉末をアンモニアガス中において  $600^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱した。この処理により、粉末は黄色に変化する。この処理により得られた粉末を水洗、乾燥した。この方法で作成された酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基を顕微 IR 法（透過法）で分析しても、上記の不純物や官能基に由来する吸収ピークは認められなかった。

【0036】比較例 2. 表面に不純物や官能基を有さない酸化チタン光触媒物質として、例えば市販されているアナターゼ型二酸化チタン粉末を用いることができる。この酸化チタン粉末の表面に存在する不純物と官能基とを顕微 IR 法（透過法）で分析した結果が図 2 に示される。図 2 の IR スペクトルに示されるように、実施例 1 で認められた表面に存在する不純物や官能基に由来する吸収ピークは認められなかった。

【0037】以上の実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 で製造された光触媒の性能の評価を以下の方法によって行なった。

【0038】光触媒粉末 (5 mg) を懸濁させた有機色素 (インジゴカルミン) 水溶液 ( $120 \mu\text{M}$ 、 $10 \text{ cc}$ ) に紫外線 ( $10 \text{ W}$  ブラックライト蛍光灯、 $1.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) または可視光 ( $10 \text{ W}$  白色蛍光灯、紫外線カットフィルタで波長  $400 \text{ nm}$  以下の成分をカットしたもの、 $1.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) を照射した。光照射により光触媒が有機色素を酸化し、溶液が脱色されるので、この脱色速度の測定を行ない、性能評価とした。脱色速度、すなわち光照射 1 時間当たりの水溶液の吸光度減少速度が表 1 に示される。

【0039】

【表 1】

サンプル	紫外線照射時吸光度減少速度 (ABS/hr)	可視光照射時吸光度減少速度 (ABS/hr)
酸化チタン(比較例 2)	3.6	0.13
酸化チタン(実施例 2)	4.2	0.32
酸化チタン(比較例 1)	1.1	0.17
酸化チタン(実施例 1)	1.7	0.67

表 1 に示されるように、紫外線照射時及び可視光照射時のいずれについても、吸光度減少速度は比較例 2 よりも実施例 2 の方が速く、また、比較例 1 よりも実施例 1 の方が速かった。このように酸化チタンまたは酸化チタンに関しては、その表面にアミノ基、アミド基、アジド塩、シアン塩、シアン酸塩、カルボン酸塩という不純物或いは官能基を有するものの方が、このような不純物または官能基を有さないものよりも光触媒性能が向上していることが分かった。

【0040】特に、実施例 1 の表面改質された酸化チタンでは、比較例 1 の表面改質されていない酸化チタンに比べて可視光領域における光触媒性能が約 4 倍となり、表面に不純物または官能基を存在させることにより

大幅に性能向上が図れることが分かる。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、表面改質された無機系酸化チタンまたは無機系酸化チタンは、表面改質されていないものに比べ、光触媒性能を向上させることができる。特に、可視光領域における光触媒性能は表面改質された触媒が表面改質されていないものの約 4 倍の性能向上を達成できる。

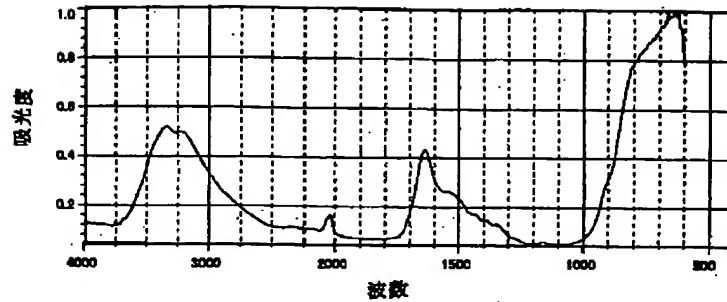
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る表面改質された酸化チタンの IR スペクトルを示す図である。

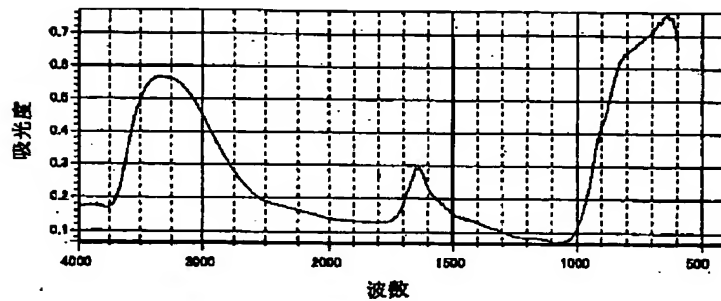
【図 2】 表面改質されていない二酸化チタン粉末の IR スペクトルを示す図である。

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 14/00

識別記号

F I  
H 0 1 M 14/00

テームコード' (参考)  
P

(72)発明者 森川 健志  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 多賀 康訓  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4G042 DA01 DB27 DC03 DE12  
4G047 CA02 CB08 CC03 CD03  
4G069 AA03 BA04A BA04B BA21A  
BA21B BA48A BB20A BB20B  
BC50A BC50B BE08A BE08B  
BE13A BE13B BE14A BE14B  
BE19A BE19B BE20A BE20B  
BE43A BE43B CA10 EA01Y  
5H032 AA06 AS16 EE16 EE17

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成16年11月4日(2004.11.4)

【公開番号】特開2002-321907(P2002-321907A)

【公開日】平成14年11月8日(2002.11.8)

【出願番号】特願2001-125951(P2001-125951)

【国際特許分類第7版】

C O 1 B 13/14

B O 1 J 31/38

B O 1 J 35/02

C O 1 B 21/076

C O 1 G 23/04

H O 1 M 14/00

【F I】

C O 1 B 13/14 A

B O 1 J 31/38 M

B O 1 J 35/02 J

C O 1 B 21/076 G

C O 1 G 23/04 Z

H O 1 M 14/00 P

【手続補正書】

【提出日】平成15年10月31日(2003.10.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に、アミノ基( $\text{NH}_2-$ )、アミド基( $-\text{CO}-\text{NH}-$ )、アジド基( $\text{N}_3-$ )、シアニ基( $\text{CN}-$ )、シアニ酸塩( $\text{OCN}-$ )、カルボン酸塩( $-\text{COO}-$ )のうちの少なくとも一種の官能基または不純物を有し、可視光照射下において光触媒活性を示すことを特徴とする光触媒物質。

【請求項2】

酸化チタン又は酸窒化チタンを含むことを特徴とする請求項1に記載の光触媒物質。

【請求項3】

$1.2 \mu\text{M}/\text{cc}$ の濃度のインジゴカルミン水溶液に $0.5 \text{mg}/\text{cc}$ を混合した場合における1時間当りの可視光照射時の吸光度減少率が $0.2 \text{ABS}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光触媒物質。

【請求項4】

IRスペクトル測定において、 $1500 \text{cm}^{-1}$ 以上 $3500 \text{cm}^{-1}$ 以下の領域に $\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{OH}$ に由来するピークの他に2つ以上のピークを示すことを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の光触媒物質。